Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2020, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, sections 1 et 2 : la synargentolide B et le ribose
- Problème 1, sections 3 à 5 : synthèse des synthons et de la synargentolide B
- Problème 1, section 6 : l'acide polylactique
- Problème 2, sections 1 et 2 : le bore et NaBH4 solide
- Problème 2, section 3 : stockage du dihydrogène et hydrolyse
- Problème 2, section 4 : cinétique de l'hydrolyse
- Problème 2, section 5 : structure orbitalaire
- Problème 2, section 6 : pouvoir énergétique du dihydrogène

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tpc/2020/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUN INP

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE TPC

CHIMIE

Mardi 5 mai : 8 h - 12 h

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

Chaque problème est constitué de parties indépendantes.

Des données sont disponibles à la fin de chaque problème.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

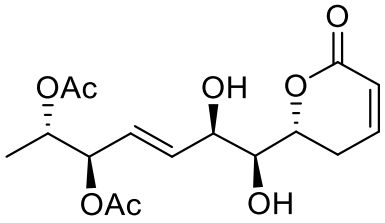
PROBLÈME 1

Synthèse de la (+)-synargentolide B

Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le jugera nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

1. - Présentation de la (+)-synargentolide B

La (+)-synargentolide B (**figure 1)**, isolée de plantes d'Afrique du Sud, présente un fragment de type δ-lactone α,β-insaturée que l'on retrouve dans de nombreux produits naturels. Elle possède des propriétés pharmacologiques des plus intéressantes (antitumoral, antibactérien, retardateur de croissance…). Afin d'établir sans ambiguïté sa stéréochimie, différents stéréoisomères ont été synthétisés. Leurs propriétés physico-chimiques ont pu être ainsi comparées à celle de l'espèce isolée. Ce problème a pour but d'étudier certaines de ces synthèses.



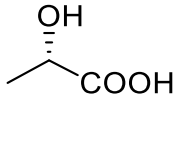
(+)-synargentolide B

Ac = CH_3CO

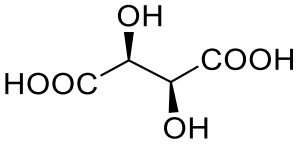
Figure 1

Q1. Quelle propriété physique présente la (+)-synargentolide B ? Pourquoi la (+)-synargentolide B présente-t-elle cette propriété ?

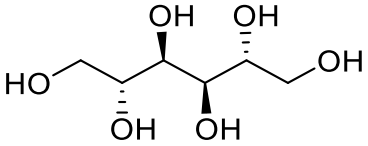
Les différentes synthèses publiées à ce jour et dont s'inspire ce problème ont été menées à partir d'espèces chimiques telles que l'acide (*S*)-lactique ou acide (2*S*)-2-hydroxypropanoïque (présent dans le lait, le vin et certains fruits et légumes ainsi que dans les muscles après un effort physique), l'acide (2*S*,3*S*)-tartrique[1] (préparé pour la première fois par Louis Pasteur, dans le cadre de son doctorat, à partir du sel double de tartrate isolé des jus de fermentation de raisin) ou encore le D-mannitol[2] (édulcorant naturel présent dans les algues marines) qui sont représentés **figure 2** :



acide (*S*)-lactique



acide (2*S*,3*S*)-tartrique



D-mannitol

Figure 2

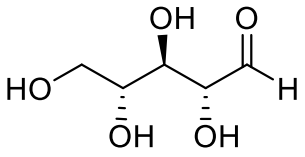
[1] K. R. Prasad* and P. Gutala *J. Org. Chem.* 2013, 78, 3313-3322
G. Sabitha, K. Shankaraiah and J. S. Yadav *Eur. J. Org. Chem.* 2013, 4870-4878
U. Ramulu, S. Rajaram, D. Ramesh, K.S. Babu *Tetrahedron Asymmetry* 2015, 26, 928-934
[2] J. Lui, Y. GaO, L. Wang ans Y. Du *Tetrahedron* 2017, 73, 6443-6447

Q2. Expliquer pourquoi les synthèses publiées à ce jour sont menées à partir de ces différentes espèces chimiques.

2. - Étude du ribose

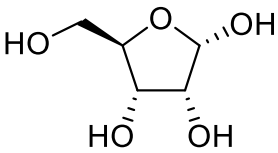
Les glycosides constituent une grande famille de molécules du vivant. Ce sont des biopolymères composés d'enchaînements notamment de monosaccharides ou "sucres" liés par une liaison glycosidique.

Le ribose, représenté **schéma 1**, est un aldopentose, c'est-à-dire un monomère de glycoside ou ose (d'où le " ose " de aldopentose), constitué d'une chaîne de 5 atomes de carbone (" pent ") ainsi que d'une fonction aldéhyde (" ald "). Le ribose joue un rôle important pour les êtres vivants en tant que composant de l'ARN (acide ribonucléique), de l'ATP (adénosine triphosphate), du NADH (forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide) et de diverses autres molécules intervenant dans les processus métaboliques. En solution aqueuse légèrement acidifiée, la forme linéaire acyclique du ribose est minoritaire (< 1 %), l'isomère prédominant étant le β-D-ribopyranose (58,5 %), forme cyclique à 6 atomes représentée ci-après. À noter qu'il existe d'autres isomères cycliques du ribose tels que les ribofuranoses α et β :

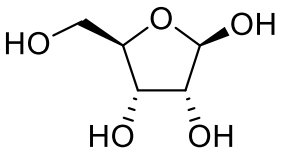


1

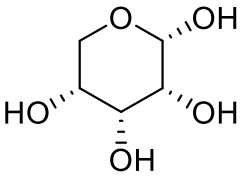
forme linéaire acyclique
du ribose
< 1 %



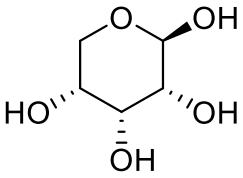
α-D-ribofuranose
6,5 %



β-D-ribofuranose
13,5 %



α-D-ribopyranose
21,5 %



β-D-ribopyranose
58,5 %

Schéma 1

Q3. Déterminer le descripteur stéréochimique de chacun des centres stéréogènes de la forme linéaire acyclique **1** du ribose.

Q4. Nommer la réaction qui est à l'origine de la formation en solution aqueuse acidifiée, à partir de la forme linéaire acyclique **1**, des formes cycliques de type ribofuranose et ribopyranose. Proposer un mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'une de ces formes cycliques.

Q5. Préciser la relation de stéréochimie liant l'α-D-ribopyranose et le β-D-ribopyranose. Représenter en perspective le stéréoisomère de conformation *a priori* le plus stable du β-D-ribopyranose. Justifier sa stabilité.

Q6. Quelle grandeur physique permet de suivre la transformation de l'α-D-ribopyranose en β-D-ribopyranose ? Relier cette grandeur physique à l'avancement chimique volumique de la transformation de l'α-D-ribopyranose en β-D-ribopyranose.

3. - Synthèse du synthon 7 à partir du ribose

La synthèse de la (+)-synargentolide B ou de l'un de ses stéréoisomères débute par la préparation du composé **3**, à partir d'un mélange d'α-D-ribofuranose et de β-D-ribofuranose, selon la séquence réactionnelle suivante (**schéma 2**) :

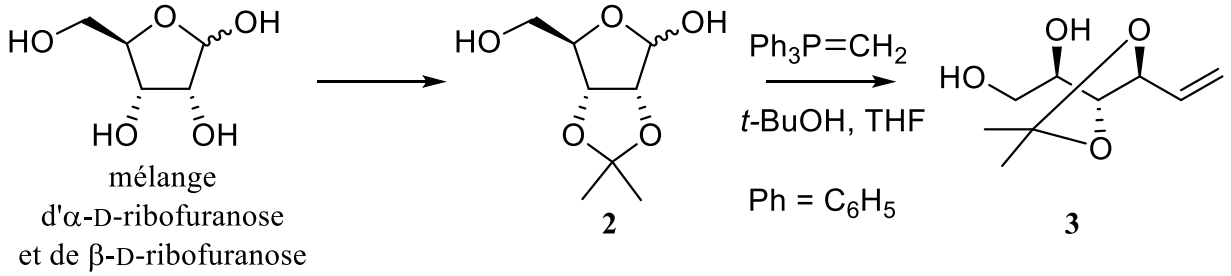


Schéma 2

Q7. Nommer la réaction conduisant à la formation de l'acétonide **2** et écrire son équation. Proposer, à partir des informations fournies dans le **tableau 1**, des conditions opératoires (réactifs, solvant, précurseur de catalyseur éventuel…) permettant de réaliser la transformation conduisant à l'acétonide **2** à partir du mélange de ribofuranose.

	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Densité à 20 °C	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Ribofuranose	150	0,83	99	331
Propanone	58	0,78	– 95	56
2,2-diméthoxypropane	104	0,85	– 47	83
HCl 12 $mol \cdot L^{-1}$		1,19	– 26	48
APTS (*)	172	1,24	103	140
Eau	18	1	0	100
Benzène	78	0,88	5,5	80
Dichlorométhane	85	1,33	– 95	40

(*) APTS : acide *para*-toluènesulfonique CH_3-C_6H_4-SO_3H

Tableau 1

Les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur eau-benzène et eau-dichlorométhane présentent un point hétéroazéotropique dont la composition, exprimée en fraction massique en eau et la température d'ébullition T_H sont données dans le **tableau 2** :

Hétéroazéotrope	Fraction massique en eau	T_H
Eau-dichlorométhane	1 %	38 °C
Eau-benzène	9 %	69 °C

Tableau 2

Q8. Nommer et expliquer l'intérêt du dispositif expérimental usuellement utilisé pour optimiser la formation d'un composé tel que l'acétonide **2**. Ce dispositif peut-il être utilisé pour la transformation étudiée ? Argumenter votre réponse et conclure.

Q9. Expliquer pourquoi la transformation de l'acétonide **2** en composé **3** est possible. Proposer une suite de transformations permettant de préparer $Ph_3P{=}CH_2$ à partir de tout réactif organique ou inorganique de votre choix.

Le composé **3** est ensuite traité par du periodate de sodium $NaIO_4$ dans un mélange eau-THF (réaction qui ne sera pas détaillée ici), puis par $NaBH_4$ dans le méthanol pour obtenir **4**. Le composé **4** est alors transformé par du chlorure de 4-méthylbenzènesulfonyle (CH_3-C_6H_4-SO_2Cl), (appelé aussi chlorure de *para*-toluènesulfonyle ou chlorure de tosyle (CH_3-C_6H_4-SO_2Cl)), noté TsCl, en présence de triéthylamine Et_3N. Le composé **5** alors isolé est traité par une solution de tétrahydruroaluminate de lithium $LiAlH_4$ dans le THF, puis par de l'acide chlorhydrique de concentration molaire 3 $mol \cdot L^{-1}$. On obtient alors le diol **6** qui est transformé en diester **7** (**schéma 3**) :

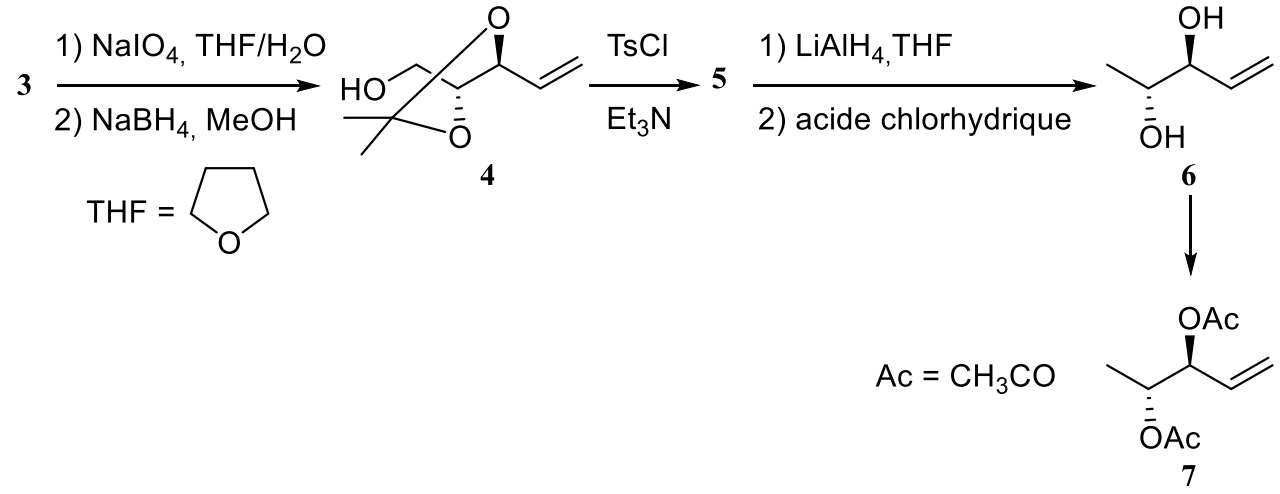


Schéma 3

Le spectre RMN ^1H du composé **4** présente, entre autres, les signaux suivants :

- un signal [δ = 1,43 ppm, (singulet, 6H)] ;
- un signal [δ = 5,38 ppm, (doublet de doublets de doublets, 1H)].

Q10. Attribuer, en justifiant leur multiplicité, les signaux observés dans le spectre RMN ^1H du composé **4**. Quelle(s) bande(s) caractéristique(s) peu(ven)t être observée(s) dans le spectre infrarouge du composé **4** ?

Lors de la transformation du composé **4** en composé **5**, le protocole opératoire suivant est mis en œuvre :

> À une solution du composé **4** (0,20 g, 1,3 mmol) dans du dichlorométhane CH_2Cl_2 anhydre (8 mL), additionner de la triéthylamine Et_3N (0,36 mL, 2,53 mmol). Refroidir cette solution à 0 °C puis additionner, pendant 30 minutes, du chlorure de tosyle (0,30 g, 1,6 mmol). Agiter pendant 3 heures tout en laissant revenir à température ambiante.
>
> Verser de l'acide chlorhydrique (1 $mol \cdot L^{-1}$, 2 mL) et extraire avec du dichlorométhane CH_2Cl_2 technique (2×15 mL). Laver successivement les phases organiques regroupées avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ (10 mL) et de l'eau (10 mL). Sécher sur sulfate de magnésium $MgSO_4$ anhydre et évaporer, sous pression réduite, le solvant.
>
> Le composé **5** (0,38 g, 1,2 mmol) isolé sous forme d'huile est ensuite purifié par chromatographie séparative sur colonne de gel de silice SiO_2 (éluant éthanoate d'éthyle / hexane, 1:9).

Q11. Donner une représentation spatiale topologique du composé **5**. Quel est l'intérêt de la transformation du composé **4** en composé **5** ?

Q12. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **5** en précisant le rôle de la triéthylamine Et_3N.

Q13. Analyser, dans le protocole opératoire décrivant l'obtention du composé **5**, les différentes opérations réalisées après les 3 h d'agitation à température ambiante.

Q14. Par analogie avec la chromatographie sur couche mince (CCM) de gel de silice, expliquer le principe sur lequel repose la chromatographie séparative sur colonne de gel de silice. Pourquoi utiliser un mélange éthanoate d'éthyle/hexane et non pas de l'hexane pur ou de l'éthanoate d'éthyle pur ?

Q15. Pourquoi, lors du passage du composé **5** au composé **6**, l'action de $LiAlH_4$ se fait-elle dans le THF ? Pourrait-elle se faire dans le méthanol comme lors de l'utilisation de $NaBH_4$? Expliciter l'enchaînement des transformations se produisant lors du passage du composé **5** au composé **6**.

Q16. Pourrait-on transformer le diol **6** en diester **7** avec de l'acide éthanoïque ? Argumenter votre réponse. En cas de réponse négative, proposer des conditions opératoires pour réaliser cette transformation.

La formation d'un stéréoisomère du composé **6** a été réalisée à partir du (*S*)-lactate d'éthyle, préparé à partir de l'acide (*S*)-lactique. Par chauffage et en présence de traces d'acide, l'acide (*S*)-lactique forme un lactide, de formule $C_6H_8O_4$. Le spectre infrarouge de ce lactide ne présente pas de bandes au-delà de 3 100 cm^{-1}. Son spectre RMN ^1H présente deux massifs, un doublet peu déblindé d'intensité relative 3 et un quadruplet plus fortement déblindé d'intensité relative 1.

Q17. Proposer une structure plane du lactide en accord avec les données spectrales et en prenant soin d'analyser ces dernières. Dénombrer les stéréoisomères de configuration possibles du lactide.

Q18. Proposer une suite de transformations mettant en jeu, entre autres, une synthèse magnésienne et conduisant à la formation d'un stéréoisomère du composé **6** à partir de l'acide (*S*)-lactique. Seules la nature et la finalité des transformations sont attendues ainsi que la structure de l'organomagnésien pour la formation duquel les conditions opératoires (choix des réactifs, solvant, précautions expérimentales particulières…) seront détaillées.

4. - Synthèse du synthon 10

L'autre partie de la synthèse se fait à partir d'un stéréoisomère du composé **4** représenté au **schéma 3**. Ce stéréoisomère, noté **4bis** et représenté **schéma 4**, est traité par un complexe de trioxyde de chrome CrO_3 et de pyridine C_5H_5N dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 pour obtenir le composé **8**. Le spectre infrarouge de **8** présente, entre autres, une bande vers 1 720 cm^{-1} et, son spectre RMN ^1H, un signal vers 10 ppm, d'intensité relative 1. Le composé **8** est ensuite transformé à l'aide d'une solution d'allyltributylstannane $H_2C{=}CHCH_2SnBu_3$ dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 et en présence d'une quantité catalytique de (*R*)-Binol et de $Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_4$, pour former le composé **9**. Ce dernier est ensuite transformé en composé **10** :

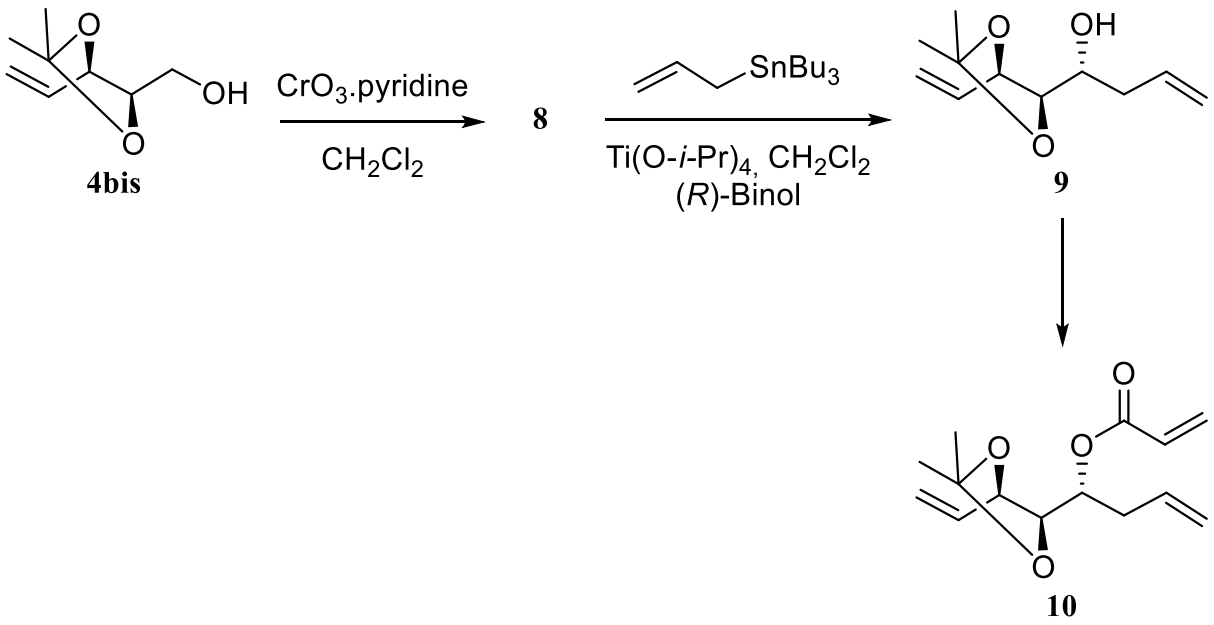


Schéma 4

Q19. Représenter le composé **8** formé à partir du composé **4bis** par action du complexe de trioxyde de chrome et de pyridine. Quelle est la nature de cette transformation ?

Q20. Quel composé, de réactivité analogue à celle de l'allyltributylstannane $H_2C{=}CHCH_2SnBu_3$, aurait-il été possible d'utiliser pour la transformation du composé **8** en composé **9** ?
Quel serait le principal inconvénient de son utilisation pour la formation du composé **9** ?
Quel est le rôle du (*R*)-Binol, représenté **figure 3** (les traits en gras représentent des liaisons en avant du plan de représentation), dans la formation du composé **9** ?

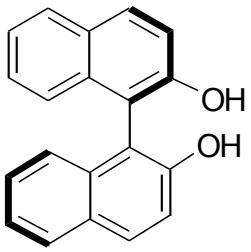
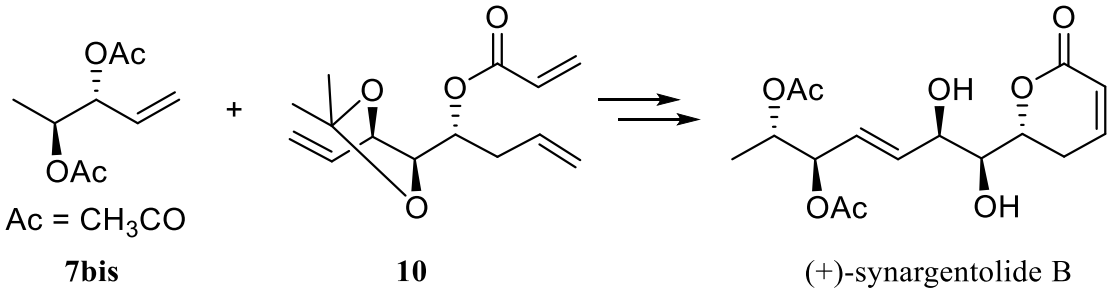


Figure 3

5. - Synthèse de la (+)-synargentolide B

Q21. Nommer la transformation qui permet de former, à partir du composé **10**, le cycle de la (+)-synargentolide B. Quel est son élément " moteur " ? Représenter la structure plane du produit présentant également un cycle à 6 atomes pouvant se former lors de cette transformation.

Les auteurs ont montré que ce produit secondaire ne se formait pas et que la transformation envisagée pour la formation du cycle de la **(+)**-synargentolide B pouvait être réalisée à partir du composé **7bis**, énantiomère de **7** et du composé **10** représentés **schéma 5** :



7bis **10** (+)-synargentolide B

Schéma 5

6. - Autre utilisation de l'acide (*S*)-lactique : formation d'acide polylactique

L'acide (*S*)-lactique polymérise facilement pour donner l'acide polylactique ou PLA, un matériau biodégradable mais de faible ductilité, ce qui limite ses applications. L'adjonction d'additifs plastifiants limite ses avantages écologiques. Un autre mode de formation du PLA utilise le lactide. On obtient alors un polymère de masse moléculaire plus élevée, dont les propriétés physiques sont les suivantes :

- température de transition vitreuse : 60 °C ;
- température de fusion : 150 °C.

Q22. Représenter l'unité de répétition du PLA. Quel est l'avantage de réaliser la formation du PLA à partir du lactide au lieu de l'acide (*S*)-lactique ? Décrire les différents états physiques du PLA en fonction de la température.

Données relatives au problème 1

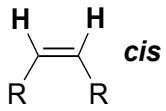
Données RMN ^{1}H

Proton H	-C**H**-C-	-C**H**-C=C-	**H**-C≡C-	-C**H**-C=O	-C**H**-OR	-C**H**=C-	-C**H**=O
δ (ppm)	0,9 – 1,3	1,6 – 2,5	1,8 – 3,1	2,0 – 3,0	3,3 – 3,7	4,5 – 6,0	9,5 – 10,0

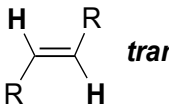
Table 1 - Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN ^{1}H

	-C**H**-C**H**-	***cis***-C**H**=C**H**-	*trans*-C**H**=C**H**-	**H**C≡C–C**H**-
J (Hz)	6 – 20	0 – 10	12 – 18	1 – 3

Table 2 - Valeurs de constantes de couplage en RMN ^{1}H



cis



trans

Données INFRAROUGE

Liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 – 1 620	1 710 – 1 750

Table 3 - Nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

PROBLÈME 2

Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$

1. - Présentation du bore et du tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$

Le bore, élément de la 2e période et de la 13e colonne de la classification périodique, est, sous forme de corps simple, un métalloïde noir, brillant et dur. Il se combine avec de nombreux éléments pour former, par exemple, des borures avec des métaux moins électronégatifs que lui, des borates ou des perborates avec l'oxygène et du borane ou des hydruroborates avec l'hydrogène. Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$, aussi appelé borohydrure de sodium, est un solide blanc, utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent réducteur source d'ions hydrure H^- mais également dans les systèmes expérimentaux de pile à combustible comme source de dihydrogène, carburant de moteurs thermiques.

Q23. Écrire la configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental. Préciser la(les) valeur(s) des nombres quantiques principal n et secondaire ℓ de ses orbitales atomiques de valence.

Q24. Représenter un schéma de Lewis de l'anion tétrahydruroborate BH_4^-, puis préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'" hydrure ".

2. - Synthèses et structure de $NaBH_4$ solide

De nombreuses voies de synthèse du tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ ont été explorées. Actuellement, c'est la transformation à haute température se produisant entre le triméthoxyborane $B(OCH_3)_3$ solide et l'hydrure de sodium NaH solide qui permet de produire du tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ à l'échelle industrielle. Le méthanolate de sodium CH_3ONa solide, également formé lors de cette transformation, peut être subséquemment traité avec du diborane B_2H_6 gazeux, pour mener à une transformation exothermique modélisée par la réaction (**1**) :

$$2\ B_2H_{6(g)} + 3\ CH_3ONa_{(s)} \rightarrow 3\ NaBH_{4(s)} + B(OCH_3)_{3(s)} \qquad (\mathbf{1})$$

La transformation (**1**) est une alternative industrielle intéressante à la formation du $NaBH_4$. De nouvelles voies de synthèse sont aujourd'hui étudiées. Elles ont pour principal objectif de recycler le métaborate de sodium $NaBO_2$, produit d'hydrolyse du $NaBH_4$. Cependant, aucune n'a encore montré une efficacité et une viabilité industrielle suffisantes.

Q25. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique du triméthoxyborane $B(OCH_3)_3$ solide avec l'hydrure de sodium NaH solide. Quels sont les inconvénients de cette transformation, d'un point de vue industriel ? Comparer avec la transformation modélisée par la réaction (**1**).

Q26. Déterminer la valeur de la variance d'un système physico-chimique qui, après la transformation modélisée par la réaction (**1**), a atteint un état d'équilibre. Conclure.

Q27. Prévoir le signe de l'entropie standard $\Delta_r S°$ de la réaction (**1**). Donner, en les justifiant soigneusement, deux moyens d'optimiser le rendement de cette réaction.

Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ solide cristallise, selon une structure de type NaCl, les anions constituant un réseau de type cubique faces centrées et les cations occupant l'ensemble des sites interstitiels octaédriques de ce réseau. Le paramètre de maille *a* vaut 0,610 nm. Des valeurs de rayons covalents et ioniques sont fournies dans les données.

Q28. Représenter, dans une maille conventionnelle cubique, les positions des centres des anions tétrahydruroborate BH_4^-. Établir la relation de " non-contact " entre ces anions. En déduire une condition sur la valeur du rayon de l'anion tétrahydruroborate BH_4^-.

Q29. Indiquer la position des centres des sites interstitiels octaédriques occupés par les cations sodium Na^+. Établir la relation de " contact " entre les cations sodium Na^+ et les anions tétrahydruroborate BH_4^-. En déduire une valeur du rayon de l'anion tétrahydruroborate BH_4^-. Conclure.

Q30. Comparer cette valeur à celles pouvant être calculées à partir des données fournies. Conclure quant à la nature de la liaison B-H dans l'anion tétrahydruroborate BH_4^-.

3. - Capacité de stockage du dihydrogène par $NaBH_4$; influence de l'hydrolyse

Le tétrahydruroborate de sodium peut être impliqué dans des transformations formant du dihydrogène. Il peut être ainsi vu comme un système de stockage de ce gaz, présentant notamment un avantage sur le plan de la sécurité.

De manière générale, afin de pouvoir quantifier la capacité de stockage de dihydrogène d'un système donné, on définit la " capacité de stockage massique en dihydrogène ". Cette capacité est le rapport entre la masse de dihydrogène libérable par le système de stockage étudié et la masse de ce système. Par exemple, une solution (***S***) dite " stabilisée " (cf. partie suivante), préparée en dissolvant 36 g de $NaBH_4$ solide (limite de solubilité à 25 °C) dans 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ mol·L^{-1}, possède une capacité de stockage massique en dihydrogène de quelques pourcents.

D'un autre côté, un système de stockage constitué de $NaBH_4$ solide et de la quantité d'eau liquide nécessaire à sa transformation totale et exclusive en borate de sodium $NaBO_2$ anhydre solide aurait une bien meilleure capacité de stockage massique en dihydrogène, d'une dizaine de pourcents. Malheureusement, cette dernière transformation n'aboutit jamais à la formation du borate de sodium $NaBO_2$ anhydre, mais à la formation de borate de sodium hydraté, de formule $NaBO_2 \cdot xH_2O$. Une partie de l'eau se trouve donc en partie " piégée " par le borate de sodium. La capacité de stockage massique en dihydrogène dépend alors directement du degré d'hydratation du borate de sodium solide formé, c'est-à-dire de la valeur de *x*. Par exemple, elle chute à 5,5 % si l'on forme $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ solide.

Q31. Justifier, en exploitant le diagramme *E*-pH fourni en **annexe**, que l'anion BH_4^- est thermodynamiquement instable dans l'eau, et ce quel que soit le pH de la solution aqueuse.

Q32. La réaction de décomposition de l'anion BH_4^- par l'eau est une hydrolyse. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'anion BH_4^- dans une solution aqueuse de pH fixé à 14 et évaluer, à 298 K, sa constante d'équilibre. En déduire la valeur de la capacité de stockage massique en dihydrogène de la solution aqueuse stabilisée (***S***) en supposant que la densité de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH est égale à 1.

Dans la question suivante, on ne tiendra pas compte de la formation éventuelle de borate de sodium hydraté.

Q33. Écrire l'équation de la réaction, supposée totale, de formation de dihydrogène et de borate de sodium $NaBO_2$ solide à partir de $NaBH_4$ solide et d'eau liquide. En déduire la valeur de la capacité de stockage massique en dihydrogène de ce système de stockage, formé de $NaBH_4$ solide et d'eau liquide, en proportions stœchiométriques.

Q34. Montrer, sans calculs supplémentaires, que la capacité de stockage massique de $NaBH_4$ solide en présence d'eau liquide diminue s'il y a formation de borates hydratés solides tel que $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ solide.

4. - Étude cinétique de l'hydrolyse de $NaBH_4$

La cinétique de l'hydrolyse des anions borohydrure BH_4^- suit une loi de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique k_{obs} qui dépend de la concentration en ions H_3O^+ supposée fixée dans les conditions de l'expérience. L'évolution de log k_{obs} en fonction du pH est représentée ci-dessous (**figure 4**), k_{obs} étant exprimée en s^{-1}.

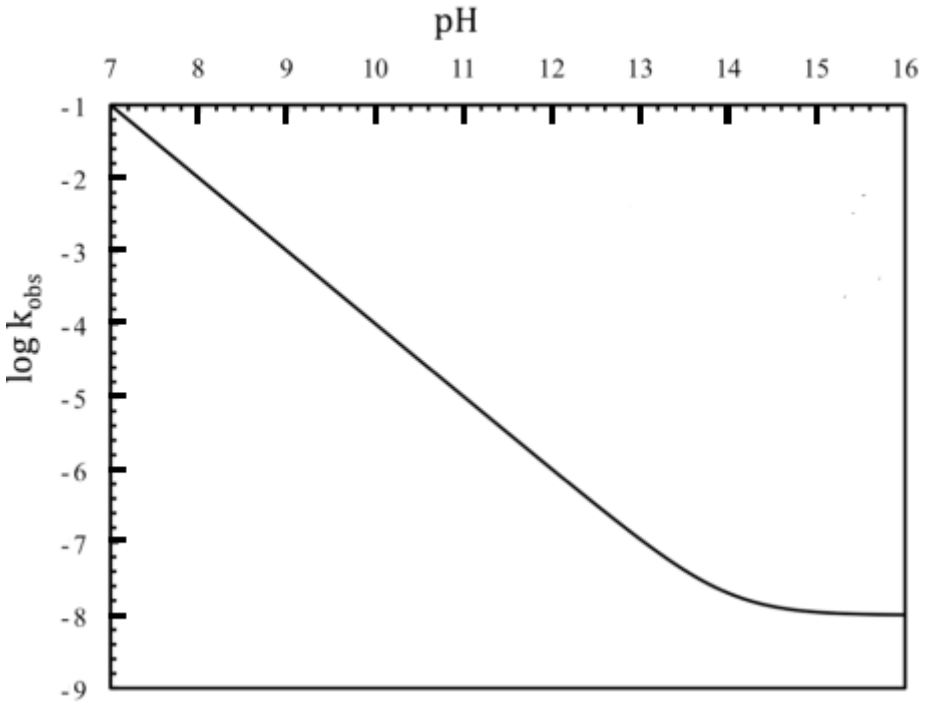


Figure 4

Q35. Proposer, à l'aide de la courbe représentée **figure 4**, une valeur pour l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ selon les domaines de pH que l'on précisera.

Q36. Établir l'expression de l'évolution de la concentration en ions BH_4^- en fonction du temps *t*. Quelle est la valeur du temps de demi-réaction pour pH = 7 d'une part et pour pH = 14 d'autre part ? Conclure.

Plusieurs mécanismes de la réaction d'hydrolyse de $NaBH_4$ ont été proposés parmi lesquels le mécanisme suivant, en trois étapes :

$$H_3O^+ + BH_4^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} BH_5 + H_2O$$

$$BH_5 \xrightarrow{k_2} H_2 + BH_3$$

$$BH_3 + 3\,H_2O \xrightarrow{k_3} H_3BO_3 + 3\,H_2$$

La contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans les constantes k_{-1} et k_3.

Q37. Établir la loi de vitesse d'apparition de H_3BO_3 à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à BH_5 et BH_3. Commenter.

5. - Structure de BH_5

Dans le but de prévoir la structure de l'intermédiaire réactionnel BH_5, apparaissant dans la réaction d'hydrolyse du tétrahydruroborate décrite plus haut, on envisage la construction, à l'aide de la méthode des fragments, du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (ou OM) de BH_4^- dans la géométrie plan-carrée. On suppose que l'atome de bore est à l'origine d'un repère orthonormé et que les 4 atomes d'hydrogène sont positionnés sur les axes Ox et Oy, aux quatre sommets d'un carré. Différentes informations sur des orbitales atomiques (OA) et moléculaires (OM) sont fournies dans les données.

Q38. Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des OM du dihydrogène H_2. Préciser la symétrie σ ou π et le caractère liant ou anti-liant de ces OM.

Q39. Montrer que le diagramme d'énergie des OM du fragment H_4 est constitué de 3 niveaux d'énergie, dont l'un est dégénéré. Attribuer, à chacune des OM du fragment H_4 représentées dans les données, un niveau d'énergie.

Q40. Indiquer les interactions possibles entre les OA du bore et les OM du fragment H_4. Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des 4 OM de plus faibles valeurs d'énergie de BH_4^- dans la géométrie plan-carrée.

On s'accorde sur le fait que le niveau d'énergie de l'orbitale frontalière HO (Haute Occupée) permet de prévoir la géométrie d'un édifice. Le diagramme d'énergie, présenté **figure 5**, montre l'évolution des énergies des seules OM occupées dans la géométrie plan-carrée précédemment étudiée pour l'un des diagrammes et dans la géométrie déterminée en **Q25** pour l'autre diagramme.

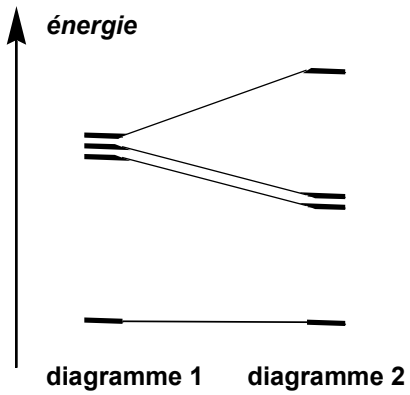


Figure 5

Q41. Attribuer chacun de ces diagrammes d'énergie à une géométrie possible de BH_4^-. Y-a-t-il accord entre le modèle VSEPR et celui des OM ? Justifier.

Q42. En déduire, à partir de cette étude orbitalaire et des différentes données fournies en fin de sujet, une(des) structure(s) possible(s) de l'espèce chimique BH_5.

6. - Pouvoir énergétique du dihydrogène

Le dihydrogène est considéré comme le plus prometteur des modes de stockage, sous forme chimique, de l'énergie électrique. Il n'est ni polluant, ni toxique. Mise à part son obtention à partir de tétrahydruroborate de sodium, il peut être formé par électrolyse de l'eau ou selon la réaction dite de reformage à partir du gaz naturel. Le dihydrogène est utilisé dans les piles à combustible ou comme carburant dans des moteurs thermiques. Sa combustion ne génère que de l'eau. Son énergie massique de combustion dans l'air est supérieure à 100 $MJ \cdot kg^{-1}$. Par comparaison, 1,0 kg de dihydrogène est équivalent à 2,8 kg d'essence. Cependant, le principal verrou technologique au développement du dihydrogène comme source énergétique est son stockage, de manière sûre et sur du long terme, ce gaz étant hautement inflammable. C'est pourquoi l'utilisation de tétrahydruroborate comme système de stockage du dihydrogène étudiée plus haut peut s'avérer intéressante.

Q43. Rappeler le principe d'une électrolyse. Schématiser le dispositif expérimental légendé d'une cellule d'électrolyse et indiquer le sens de circulation des porteurs de charge lors de son fonctionnement.

Q44. Proposer, en argumentant votre réponse, parmi les solutions données ci-après, celle(s) permettant de réaliser l'électrolyse de l'eau sur électrode de platine :

- solution aqueuse d'acide sulfurique, H_2SO_4 diacide dont les deux acidités seront supposées fortes dans l'eau ;
- eau désionisée ;
- solution aqueuse d'acide chlorhydrique, HCl acide fort dans l'eau.

On suppose que les activités des différentes espèces électrochimiques actives sont égales à 1.

Q45. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes, en fonction de(s) la solution(s) retenue(s) à la question précédente et en ne prenant en compte que les espèces majoritaires.

Q46. Déterminer, à 298 K, la valeur de l'énergie massique de combustion du dihydrogène dans l'air à partir des données tabulées. Confronter le résultat aux informations fournies dans le texte de présentation du stockage de l'énergie.

Q47. Vérifier, en développant un raisonnement quantitatif, s'il y a bien " équivalence entre 1,0 kg de dihydrogène et 2,8 kg d'essence ". À quel volume d'essence cela correspond-il ? L'essence sera assimilée à de l'octane liquide $C_8H_{18(\ell)}$.

Données relatives au problème 2

Données à 298 K

Constantes : Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : $R \approx 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}
$(RT/F)ln10 \approx 0{,}06$ V avec $F = 96\,500$ C·mol^{-1}

Rayons covalents et ioniques en nm :

Espèce	H	B	Na
Rayon covalent (nm)	0,040	0,080	
Rayon ionique (nm)	0,160 (hydrure H^-)	0,030	0,1

Électronégativité (Pauling) : χ(B) = 2,04 ; χ(H) = 2,20

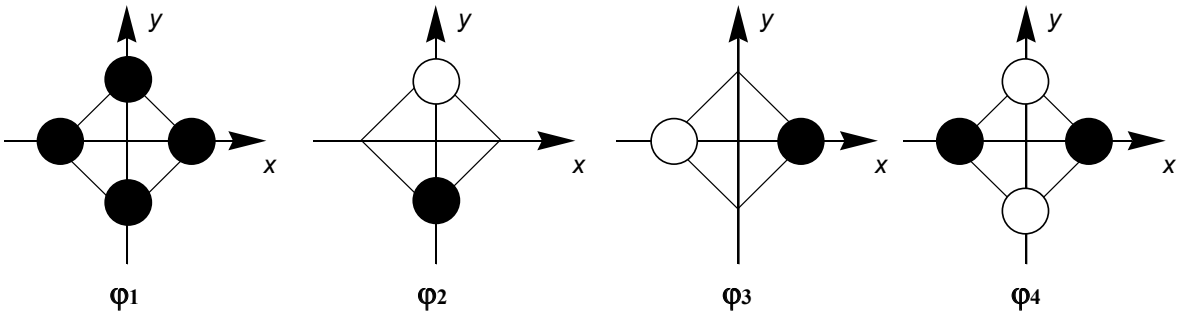
Masse molaire en g·mol^{-1} : M(H) = 1,0 ; M(B) = 11 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16 ; M(Na) = 23

Valeurs d'énergie des orbitales atomiques de valence du bore : – 14,7 eV et – 5,7 eV

Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires du fragment H_4 :

– 16,6 eV, – 13,6 eV (niveau d'énergie dégénéré) et – 9,6 eV

Allure conventionnelle des orbitales moléculaires du fragment H_4 :



Coefficients des OA pour les 4 OM de BH_4^-, dans sa géométrie « réelle », de plus faibles valeurs d'énergie :

OA / OM	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	sH_1	sH_2	sH_3	sH_4
$1a_1$	0,50	0	0	0	0,24	0,24	0,24	0,24
$1t_{2z}$	0	0	0	0,40	0	0	0,52	– 0,52
$1t_{2y}$	0	0	0,40	0	0,52	– 0,52	0	0
$1t_{2x}$	0	– 0,40	0	0	0,37	0,37	– 0,37	– 0,37

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$:

Espèce	$C_8H_{18(\ell)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H°$(kJ·mol^{-1})	– 230	– 240	– 390

Masse volumique de l'octane : $\rho(C_8H_{18(\ell)}) = 720$ kg·m^{-3}

Potentiels standard d'oxydoréduction $E°$ en volt :

couple	$H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$	$Na^+_{(aq)}/Na_{(s)}$	$Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$
$E°$(V)	0,000 0	– 2,70	+ 1,36

couple	$BO_2^-{}_{(aq)}/BH_4^-{}_{(aq)}$	$SO_4^{2-}{}_{(aq)}/SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
$E°$(V)	– 0,41	+ 0,17	+ 1,23	+ 1,96

Surtension anodique η_a sur Pt en volt :

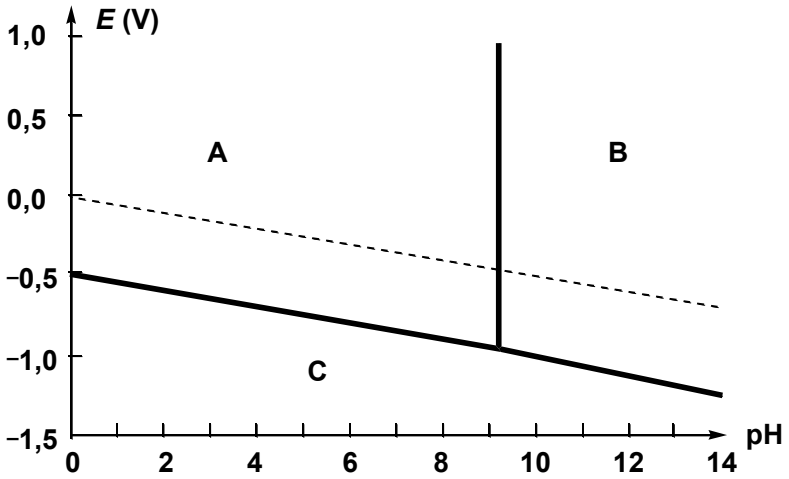
Couple	$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$	$Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
η_a(V)	+ 0,3	+ 0,1	+ 0,1

Surtension cathodique η_c sur Pt en volt :

Couple	$H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$	$Na^+_{(aq)}/Na_{(s)}$	$SO_4^{2-}{}_{(aq)}/SO_{2(g)}$
η_c(V)	– 0,1	– 0,4	– 1,4

Diagramme *E*-pH simplifié du bore :

Seules les espèces $BH_4^-{}_{(aq)}$, $H_3BO_{3(aq)}$ et $BO_2^-{}_{(aq)}$ ont été prises en compte.



La concentration totale des espèces dissoutes est égale à $c° = 1{,}00\ mol \cdot L^{-1}$.
La droite tracée en traits pointillés délimite une partie du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Constante d'acidité : $pKa\ (H_3BO_3/BO_2^-) = 9{,}2$

FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 20 1178 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TPC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Diagrammes potentiel-pH
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tpc